

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号  
特開2003-327961  
（P2003-327961A）

(43)公開日 平成15年11月19日(2003. 11. 19)

|                               |       |               |                         |           |
|-------------------------------|-------|---------------|-------------------------|-----------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>      | 識別記号  | F I           | テマコード <sup>*</sup> (参考) |           |
| C 0 9 K 11/64                 | CPM   | C 0 9 K 11/64 | CPM                     | 4 H 0 0 1 |
| 11/08                         |       | 11/08         | A                       |           |
|                               |       |               | J                       |           |
| 11/59                         | C P R | 11/59         | C P R                   |           |
| 11/78                         | C P K | 11/78         | C P K                   |           |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L （全 11 頁） |       |               |                         |           |

|          |                             |         |   |
|----------|-----------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2002-140102(P2002-140102) | (71)出願人 | 000001270<br>コニカミノルタホールディングス株式会社<br>東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 |
| (22)出願日  | 平成14年 5 月15日(2002. 5. 15)   | (72)発明者 | 鈴木 隆行<br>東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会<br>社内                      |
|          |                             | (72)発明者 | 伊藤 聡<br>東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会<br>社内                       |
|          |                             | (72)発明者 | 古澤 直子<br>東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会<br>社内                      |
|          |                             | 最終頁に続く  |   |

(54)【発明の名称】 無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法

(57)【要約】 （修正有）

【課題】 分散安定性に優れ、小粒径で、且つ、優れた  
発光特性を有する無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び  
無機蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】 見掛け密度が0. 5～3. 5 g/cm<sup>3</sup>、  
平均粒径が0. 1～1. 0 μm、140～400 nmに  
励起波長を有し、液相法あるいは噴霧熱分解法により製  
造されることを特徴とする、Ba元素、Gd元素、Al  
元素および賦活剤を有するような無機蛍光体、この蛍光  
体を含有する無機蛍光体ペースト。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 見掛密度が $0.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^2$ であることを特徴とする無機蛍光体。

【請求項2】 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の無機蛍光体。

【請求項3】  $140 \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の無機蛍光体。

【請求項4】 Ba元素、Mg元素、Al元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【請求項5】 Zn元素、Si元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【請求項6】 Y元素、Gd元素、B元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする無機蛍光体ペースト。

【請求項8】 請求項1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を液相法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【請求項9】 請求項1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を噴霧熱分解法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、無機蛍光体を使用する製品の種類は益々多くなり、それらの多くはその製造過程で無機蛍光体を水や有機溶媒、又は、それらの混合物に懸濁させた無機蛍光体ペースト（無機蛍光体分散物）の形態を経由するものが多い。陰極線管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）等のディスプレイ装置や蛍光灯等における蛍光膜作製時の塗布液等がその例であり、更に最近では様々な目的でインクジェット記録用インク等の色材にも無機蛍光体を含有する技術が提案されている。

【0003】無機蛍光体のペーストや分散物は、無機蛍光体粒子を形成した後に必要に応じて分散処理を行って製造されるが、蛍光体の分散性、粒径、発光特性は、蛍光体を含むペーストの諸特性や、それを使用して製造された最終製品の諸性能に大きな影響を与えるので特に重要である。

【0004】例えば三波長型蛍光ランプの蛍光体膜の場合には、発光色の異なる複数の種類の蛍光体の混合蛍光体ペーストを塗布するが、この時、比重が大きい蛍光体

は、分散の際に沈降しやすく、組成むらを生じ、発光色の色むらを生じていた。

【0005】また、PDP用の蛍光体層をインクジェット法により形成させる場合、比較的粘度の低いインクを用いるので、特に従来のように比重や、粒径の大きな蛍光体では沈降しやすい等の問題があるため、蛍光体を隔壁側面に塗布するのは困難であった。

【0006】更に、PDPでは、より高い解像度が要求されており、そのために、より緻密で複雑なリブ構造に適した小粒径で発光強度の高い蛍光体が求められている。

また、粒径が小さければ蛍光体の充填密度を高めることができ、パネル輝度を向上させることができる。

【0007】上記のような事情から、分散性が良好で、小粒径、且つ、発光強度の高い無機蛍光体への市場ニーズが高くなってきているが、いまだ、満足すべきレベルのものが得られてはいないのが現状である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分散性が良好で、小粒径、且つ、優れた発光特性を有する無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0010】1. 見掛密度が $0.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^2$ であることを特徴とする無機蛍光体。

【0011】2. 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記1に記載の無機蛍光体。

【0012】3.  $140 \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有することを特徴とする前記1又は前記2に記載の無機蛍光体。

【0013】4. Ba元素、Mg元素、Al元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0014】5. Zn元素、Si元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0015】6. Y元素、Gd元素、B元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0016】7. 前記1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする無機蛍光体ペースト。

【0017】8. 前記1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を液相法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【0018】9. 前記1～6のいずれか1項に記載の無機蛍光体を噴霧熱分解法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【0019】本発明を更に詳しく説明する。

《無機蛍光体》見掛密度が $0.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ である無機蛍光体について説明する。ここでいう見掛密度とは、試料の質量(g)を試料の見掛容積( $\text{cm}^3$ )で除した値( $\text{g/cm}^3$ )である。見掛容積とは試料の外形容積から開気孔を除いた容積である。開気孔とは外気と通じた空孔である。好ましくは、見掛密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3.0 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、最も好ましくは見掛密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

【0020】見掛密度の測定は特に制限はないが、JIS R1634に記載の方法により測定することができる。

【0021】本実施の形態のように見掛密度が小さい蛍光体は、例えば、PDP用ペーストにしたとき、蛍光体粒子の沈降が少ないため、蛍光体を隔壁側面に塗布することが可能となり、蛍光体の被覆率の向上とあわせてパネル輝度向上が可能となる。更に、低粘度のペースト化が可能となり、インクジェット法による塗布等、応用範囲が広がる。

【0022】本発明に係る平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の無機蛍光体について説明する。ここで、前記無機蛍光体の平均粒径としては、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。

【0023】上記の平均粒径は、球換算粒径であり、球換算粒径とは、粒子の体積と同体積の球を想定し、該球の粒径をもって表わした粒径である。ここで、本発明に係る無機蛍光体の粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)又は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定できる。

【0024】また、好ましくは粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が質量で全粒子の50%以上を占める無機蛍光体で、最も好ましくは粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が質量で全粒子の70%以上を占める無機蛍光体である。

【0025】更に、平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子の粒径分布の変動係数が50%以下である無機蛍光体が好ましく、変動係数が30%以下である無機蛍光体が最も好ましく用いられる。ここで粒径分布の変動係数(粒子分布の広さ)とは、下式によって定義される値である。

【0026】粒径分布の変動係数(粒子分布の広さ)

$[\%] = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$

本発明に係る $140 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有する無機蛍光体について説明する。 $140 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有する無機蛍光体は、その応用範囲が広く、紫外線を励起源とする表示装置、蛍光ランプ等に用いることができる。好ましくは、 $140 \sim 180 \text{ nm}$ 、又は $250 \sim 370 \text{ nm}$ の紫外領域に励起波長を有することが好ましい。ここで、励起波長の測定は、励起波長及び蛍光波長を各々走査可能な、分光蛍光光度計によつ

て容易に測定できる。

【0027】本発明に係る無機蛍光体の組成は例えば、特開昭50-6410号、同61-65226号、同64-22987号、同64-60671号、特開平1-168911号等に記載されており、特に制限はないが、結晶母体である $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等に代表される金属酸化物及び $\text{ZnS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{CaS}$ 等に代表される硫化物に、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 等の希土類金属のイオンや $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sb}$ 等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0028】結晶母体の好ましい例としては、例えば、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O} \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ 、 $\text{YO}_3$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12}$ 、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 等が挙げられる。

【0029】以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はない。

【0030】以下に無機蛍光体の化合物例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0031】〔青色発光無機蛍光化合物〕

(BL-1)  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{4+}$   
 (BL-2)  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-3)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-4)  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$   
 (BL-5)  $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$   
 (BL-6)  $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-7)  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-8)  $\text{ZnS} : \text{Ag}$   
 (BL-9)  $\text{CaWO}_4$   
 (BL-10)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$   
 (BL-11)  $\text{ZnS} : \text{Ag}, \text{Ga}, \text{Cl}$   
 (BL-12)  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-13)  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-14)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$   
 (BL-15)  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Sm}^{2+}$   
 (BL-16)  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-17)  $\text{Ba}_2\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{O}_{18} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-18)  $\text{Ba}_3\text{Mg}_5\text{Al}_{16}\text{O}_{35} : \text{Eu}^{2+}$   
 (BL-19)  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Zn},$

Mn)  $Al_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

[緑色発光無機蛍光体]

(GL-1)  $(Ba, Mg) Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$

(GL-2)  $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$

(GL-3)  $(Sr, Ba) Al_2Si_2O_8 : Eu^{2+}$

(GL-4)  $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu^{2+}$

(GL-5)  $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-6)  $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5 : Eu^{2+}$

(GL-7)  $(Ba, Ca, Mg)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$  10

(GL-8)  $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2 : Eu^{2+}$

(GL-9)  $Zr_2SiO_4, MgAl_{11}O_{19} : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-10)  $Ba_2SiO_4 : Eu^{2+}$

(GL-11)  $ZnS : Cu, Al$

(GL-12)  $(Zn, Cd)S : Cu, Al$

(GL-13)  $ZnS : Cu, Au, Al$

(GL-14)  $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$

(GL-15)  $ZnS : Ag, Cu$

(GL-16)  $(Zn, Cd)S : Cu$

(GL-17)  $ZnS : Cu$

(GL-18)  $Gd_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-19)  $La_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-20)  $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-21)  $Zn_2GeO_4 : Mn^{2+}$

(GL-22)  $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$

(GL-23)  $SrGa_2S_4 : Eu^{2+}$

(GL-24)  $ZnS : Cu, Co$

(GL-25)  $MgO \cdot nB_2O_3 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  30

(GL-26)  $LaOBr : Tb^{3+}, Tm^{3+}$

(GL-27)  $La_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-28)  $SrGa_2S_4 : Eu^{2+}, Tb^{3+}, Sm^{2+}$

[赤色発光無機蛍光体]

(RL-1)  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

(RL-2)  $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu^{3+}$

(RL-3)  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2 : Eu^{3+}$

(RL-4)  $LiY_9(SiO_4)_6O_2 : Eu^{3+}$

(RL-5)  $(Ba, Mg) Al_{16}O_{27} : Eu^{3+}$  40

(RL-6)  $(Ba, Ca, Mg)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{3+}$

(RL-7)  $YVO_4 : Eu^{3+}$

(RL-8)  $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$

(RL-9)  $CaS : Eu^{3+}$

(RL-10)  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

(RL-11)  $3.5MgO, 0.5MgF_2GeO_2 : Mn^{4+}$

(RL-12)  $YAlO_3 : Eu^{3+}$

(RL-13)  $YBO_3 : Eu^{3+}$

(RL-14)  $(Y, Gd)BO_3 : Eu^{3+}$

本発明に係るBa元素、Mg元素、Al元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0032】Ba、Mg、Al及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成としては、Ba、Mg、Al以外、特に制限はないが、結晶母体として、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましく用いられる。

【0033】本発明に係るZn元素、Si元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0034】Zn、Si及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成はZn、Si以外、特に制限はないが、結晶母体として、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0035】本発明に係るY元素、Gd元素、B元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0036】Y、Gd、B及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成はY、Gd、B以外、特に制限はないが、結晶母体としてY<sub>2</sub>GdBO<sub>8</sub>等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0037】次に、本発明に係る無機蛍光体ペーストについて説明する。蛍光体ペーストは、蛍光体粒子が、バインダー、溶剤、分散剤などの混合物に分散され、適度な粘度に調整されたものである。

【0038】蛍光体粒子の分散性を向上させるために、蛍光体粒子の表面に酸化物やフッ化物を付着、あるいはコーティングすることが有効である。蛍光体粒子の表面に付着、あるいはコーティングさせる金属酸化物の例としては、酸化マグネシウム(MgO)、アルミニウム酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が挙げられる。この中で、SiO<sub>2</sub>は負に帯電する酸化物として知られ、一方、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は正に帯電する酸化物として知られており、特に、これらの酸化物を付着、あるいはコーティングさせることは有効である。付着させる酸化物の粒径は蛍光体粒子の粒径に対してかなり小さく、これらの酸化物の蛍光体粒子表面への付着量は蛍光体粒子に対して0.05〜2.0質量%の範囲とするのが適当である。蛍光体粒子の表面に付着あるいはコーティングさせるフッ化物の例としては、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)

やフッ化アルミニウム ( $AlF_3$ ) が挙げられる。

【0039】蛍光体粒子を良好に分散させるのに適したバインダーとしては、エチルセルロースあるいはポリエチレンオキサイド (エチレンオキサイドのポリマー) が挙げられ、特に、エトキシ基 ( $-OC_2H_5$ ) の含有率が49~54%のエチルセルロースを用いるのが好ましい。また、バインダーとして光感光性樹脂を用いることも可能である。バインダーの含有量としては0.15~1.0質量%の範囲が好ましい。尚、塗布される蛍光体ペーストの形状を整えるため、バインダーの含有量は、ペースト粘度が高くならない範囲内で多い方に設定するのが好ましい。

【0040】溶剤としては、水酸基 ( $OH$ 基) を有する有機溶剤を混合したものをを用いるのが好ましく、その有機溶剤の具体例としては、ターピネオール ( $C_{10}H_{18}O$ )、プサルカルビトールアセテート、ペンタンジオール (2, 4-トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート)、ジペンテン (Dipentene、別名Limonen)、プサルカルビトール等が挙げられる。これらの有機溶剤を混合した混合溶剤は、上記のバインダーを溶解させる溶解性に優れており、蛍光体ペーストの分散性が良好になり好ましい。

【0041】蛍光体ペースト中の蛍光体粒子の分散安定性を向上させるために、蛍光体ペーストに界面活性剤を含有させるのも好ましい。界面活性剤の添加量としては、0.05~0.3質量%が好ましく、この範囲より少ないと分散安定性の向上効果、あるいは後述する除電効果があまり期待できず、この範囲より多いと輝度に影響を及ぼすので好ましくない。

【0042】界面活性剤の具体例として、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸、エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸ポリカルボン酸高分子等を挙げることができる。

【0043】カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等を挙げることができる。

【0044】ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等を挙げることができる。

【0045】蛍光体ペーストには、更に、除電物質を添加するのも好ましい。上記挙げた界面活性剤は、一般的に蛍光体ペーストの帯電を防止する除電作用も有しており、除電物質に該当するものが多い。但し、蛍光体、バインダー、溶剤の種類によって除電作用も異なるので、色々な種類の界面活性剤について試験を行って、結果の良好なものを選択するのが好ましい。除電物質としては、界面活性剤の他に、導電性の材料からなる微粒子も

挙げることができる。導電性微粒子としては、カーボンブラックをはじめとするカーボン微粉末、グラファイトの微粉末、Al、Fe、Mg、Si、Cu、Sn、Agといった金属の微粉末、並びにこれらの金属酸化物からなる微粉末が挙げられる。このような導電性微粒子の添加量は、蛍光体ペーストに対して0.05~1.0質量%の範囲とするのが好ましい。

【0046】無機蛍光体ペーストの製造方法において湿式で分散処理を施す際は、その分散媒としては水、または種々有機溶媒、またはそれらの混合物を適宜使用することができ、無機蛍光体をこれら分散媒中に懸濁させてスラリーを調製し、湿式分散処理を施す。この時の分散質としての無機蛍光体の濃度は、無機蛍光体固体分散物のその後の用途により任意に調整可能であるが、5~60質量%の範囲であることが好ましく、10~50質量%の範囲であることが更に好ましい。分散処理に際しては必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の種々界面活性剤や、高分子分散剤等を適宜使用することが可能である。

【0047】蛍光体ペーストの製造方法としては、上述した蛍光体ペースト製造方法を適用することによって好適に製造することが可能である。

【0048】本発明の無機蛍光体ペーストは、特に制限は無く、様々な用途に適用することができる。その適用方法は、例えば、他の溶液や固体分散物等の液状の材料と混合させて液状の蛍光性材料としたり、無機蛍光体分散物またはそれを含む混合物を基材に塗布したりするなど、多様な方法で適用できる。

【0049】例えばプラズマディスプレイパネル (PDP)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、エレクトロルミネッセンス装置、能動発光型液晶装置、陰極線管 (CRT) 等の種々の画像表示装置の無機蛍光層、インクジェットプリンター用インク、レーザプリンター用インク、その他オフセット印刷や転写リボン等の印刷様式に適した各種インク、電子写真用トナー、または各種塗料や筆記具等に用いる色材、更には電子記録媒体用色材、ハロゲン化銀写真材料、増感紙等、様々な用途を挙げることができる。

【0050】特に上記各種インク、各種色材に適用する場合は、主に色補正等を目的として本発明の無機蛍光体ペーストを染料や顔料等の着色剤を含む溶液や固体分散物に混合したり、着色剤を含有せずに無機蛍光体を主成分とする蛍光性材料として適用することも可能である。

【0051】本発明では特に、プラズマディスプレイパネル用蛍光体ペーストとして適用し、これを用いて背面基盤のリブ構造に蛍光層を形成すると、輝度特性を維持したまま薄い蛍光層を形成でき、特に好ましい。

【0052】プラズマディスプレイパネル (PDP) の背面基盤のリブ構造に蛍光体ペーストを塗布して蛍光層を形成する方法は、スクリーン印刷法、フォトレジスト

フィルム法、インクジェット法など種々の方法がある。高精細なリブ構造では隔壁のピッチも細くなり、その隔壁間に低コストで容易に精度良く均一に蛍光層を形成する塗布方法として、特にインクジェット法を適用するのが好ましい。塗布方法としてインクジェット法を適用する場合は、ノズルの目づまりや吐出不良、蛍光体粒子の沈殿を抑制し、更に精度良く均一に薄い蛍光体層を形成するために、蛍光体粒子の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。蛍光体ペースト中の蛍光体の含有量としては30～60質量%の範囲にするのが好ましい。

【0053】《無機蛍光体の製造方法》本発明の無機蛍光体に適用される製造方法は、従来から公知の固相法、液相法、噴霧熱分解法、水熱合成法等、種々の製法を適用することができるが、見掛け密度が制御でき、更には平均粒径が小さい無機蛍光体を得るには、液相法、噴霧熱分解法を適用することが好ましい。

【0054】本発明に係る無機蛍光体の製造方法は、無機蛍光体前駆体を調製する工程と、無機蛍光体前駆体を焼成して無機蛍光体を得る焼成工程と、焼成後、冷却を行う冷却工程を有することが好ましい。必要に応じて粒子の表面処理の工程を有してもよい。

【0055】(液相法)本発明に係る液相法について説明する。液相法とは、共沈法、晶析法、ゾルゲル法などの一般的な液相中での反応方法を称して表しており、本発明では適宜選択することが可能である。

【0056】本発明に係る液相法は無機蛍光体前駆体を調製する工程に好ましく用いられる。本発明に係る液相法としては、ゾルゲル法、晶析法が好ましく、特に反応晶析法が好ましい。

【0057】ゾルゲル法とは、一般的には母体又は賦活剤又は共賦活剤に用いる元素(金属)を、例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ や $\text{E u}^{3+}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の金属アルコキシドや金属錯体又はそれらの有機溶媒溶液に金属単体を加えて作るダブルアルコキシド(例えば、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ の2-ブタノール溶液に金属マグネシウムを加えて作る $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ 等)、金属ハロゲン化物、有機酸の金属塩、金属単体として必要量混合し、熱的又は化学的に重縮合することによる製造方法を意味する。

【0058】晶析法とは、冷却、蒸発、pH調節、濃縮等による物理的又は化学的な環境の変化、或は化学反応によって混合系の状態に変化を生じる場合等において液相中から固相を析出させることであり、一般に晶析現象と言われているが、この様な晶析現象発生を誘引する物理的、化学的操作を施す製造方法を意味する。

【0059】ゾルゲル法を適用する際の溶媒は反応原料が溶解すれば何を用いてもよいが、環境面の観点からエタノールが好ましい。また、反応開始剤としては酸でも塩基でもよいが、加水分解速度の観点から塩基の方が好ましい。塩基の種類としては反応が開始すれば $\text{NaOH}$

H、アンモニア等一般的なものを用いることができるが、除去しやすさの観点からアンモニアが好ましい。反応開始剤の混合方法としては、先に母液に添加されていてもよく、原料と同時に添加してもよく、予め原料に加えていてもよいが、均一性を高めるために、先に母液に添加されている方法が好ましい。複数の反応原料を用いる場合は、原料の添加順序は同時でも異なってもよく、活性によって適切な順序を適宜組み立てることができ、場合によってはダブルアルコキシドを形成してもよい。

【0060】また、反応晶析法を適用する際の溶媒は反応原料が溶解すれば何を用いてもよいが、過飽和度制御のしやすさの観点から水が好ましい。複数の反応原料を用いる場合は、原料の添加順序は同時でも異なってもよく、活性によって適切な順序を適宜組み立てることができる。

【0061】液相法で前駆体を合成する場合、どの方法の場合でも反応中は温度、添加速度、攪拌速度、pHなどを制御してもよく、反応中に超音波を照射してもよい。粒径制御又は凝集防止のために界面活性剤、ポリマー、ゼラチンなどを添加してもよい。原料を添加し終わったら必要に応じて液を濃縮、及び/または熟成することも好ましい態様の1つである。

【0062】液相法で前駆体を合成した後、必要に応じてろ過、蒸発乾固、遠心分離等の方法で回収した後に好ましくは洗浄を行い、更に乾燥、焼成等の諸工程を施してもよく、分級してもよい。

【0063】乾燥温度は特に制限は無いが、乾燥温度は使用した溶媒が気化する温度付近以上の温度であることが好ましく、具体的に50～300℃の範囲であることが好ましい。焼成温度についても特に制限は無いが、一般に600～1800℃の範囲を好ましく使用できる。乾燥温度が高い場合は乾燥と同時に焼成が施されることがある。焼成は還元雰囲気下、酸化雰囲気下、または硫化物存在下、不活性ガス等のどの条件下でも良く、適宜選択することができる。焼成方法は現在知られているあらゆる方法を用いてもよいが、回転型のキルンを用いることが好ましい。更に、必要に応じて焼成の後に還元処理または酸化処理等を施しても良い。また、無機蛍光体の組成や反応条件等によっては焼成を行う必要が無い場合があり、その場合は焼成工程を省いても構わない。

【0064】(噴霧熱分解法)本発明に係る噴霧熱分解法について説明する。本発明に係る噴霧熱分解法とは、原料溶液をノズルや超音波によって噴霧して微小液滴とし、該微小液滴の溶媒の蒸発及び熱分解により目的の蛍光体粒子を得る方法である。

【0065】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液を作製するために用いられる原料は、これらの元素を含有する塩や有機金属化合物など、水やアルコールなどに可溶であり、しかも、必要により高温に加熱した際に酸化物

あるいは硫化物に分解反応する原料ならば、いずれのものでも使用することができる。また、無機蛍光体前駆体を含有する懸濁溶液でもよい。

【0066】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液の濃度は溶解する範囲内ならいくつでもよいが、所望の蛍光体粒子の直径に対する超音波噴霧等により形成される液滴の直径に従って調整される。すなわち、蛍光体粒子直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液内の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整する。また、溶媒種は、目的とする蛍光体が合成できれば何を用いてもよいが、アルコール、水などが特に好ましく用いられる。

【0067】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液は、無機蛍光体の構成元素以外の物質を含有しても良く、例えば焼結防止剤を添加してもよいし、また、溶液に少量のフラックス（融剤）を添加すると熱分解反応時に比較的低温度で短時間に結晶性の高い蛍光体球状粒子が生成するので、予めフラックスを溶液中に溶解しておいてもよい。

【0068】液滴の形成は、様々な噴霧方法により実施可能である。例えば、加圧空気で液体を吸い上げながら噴霧して1〜50μmの液滴を形成する方法、圧電結晶からの2MHz程度の超音波を利用して4〜10μmの液滴を形成する方法、穴径が10〜20μmのオリフィスが振動子により振動し、そこへ一定の速度で供給されている液体が振動数に応じて一定量ずつ穴から放出され5〜50μmの液滴を形成する方法、回転している円板上に液を一定速度で落下させて遠心力によってその液から20〜100μmの液滴を形成する方法、液体表面に高い電圧を印加して0.5〜10μmの液滴を発生する方法などが採用できる。

【0069】サブミクロンオーダーの粒径の揃った蛍光体を製造するには、液滴径の比較的均一な4〜10μmの液滴を形成できる超音波を利用する噴霧方法が特に好ましい。

【0070】噴霧液滴の供給は1ヶ所からでも良く、複数ヶ所からでもよい。供給位置は必要に応じて熱分解反応炉のどこに設けてもよい。またその際の供給液は反応性の違いなどにより、元素毎に分割しても良く、粒経制御のために、全く同じ液を数箇所から供給してもよい。

【0071】形成した液滴は、キャリアガスにより熱分解反応炉内に導入されて加熱されることにより蛍光体粒子となる。キャリアガスの種類、キャリアガス流量、熱分解反応炉内の温度など加熱速度に影響を与える因子に\*

ゼラチン

BaCl<sub>2</sub>

MgCl<sub>2</sub>

EuCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O

AlCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O

\*より、中空の球、ポーラス、中の詰まった粒子、破碎された粒子などと生成する粒子の形態及び表面状態が変化する。キャリアガスとしては不活性ガス、還元性ガス、酸性ガス、硫黄雰囲気など、目的に合わせて選ぶことができる。

【0072】熱分解反応は、600〜1800℃の範囲内の温度で加熱することによって行われる。この時の熱分解反応温度が低すぎると、反応が十分に進まない。一方、熱分解反応温度が高すぎると、不要なエネルギーを消費する。従って、熱分解反応炉内での加熱温度が800〜1600℃の範囲内にあると、反応の十分に進んだ粒子が得られるので好ましい。

【0073】熱分解反応は、0.1秒〜10分の範囲内の滞留時間で行うのが好ましい。反応時間が短すぎると、反応が十分に進まない。一方、反応時間が長すぎると、不要なエネルギーを消費する。特に、熱分解反応炉内での滞留時間が10秒以上1分以内にあると、反応の十分に進んだ粒子を不要なエネルギーを消費することなく効率良く生産できる。

【0074】熱分解反応炉内で加熱する工程の後、焼結防止剤を混合し、更に600〜1800℃の範囲内の温度で0.1秒〜24時間の範囲内の時間だけ再加熱処理してもよい。再加熱温度を1000〜1600℃にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒子の少ない蛍光体を得ることができるのでより好ましい。また、再加熱時間を30分〜10時間にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒子の少ない蛍光体を得ることができるので、より好ましい。

【0075】添加する焼結防止剤は、アルミナやシリカなどの金属酸化物、界面活性剤や、ポリマーなどの有機物、など一般的なものが使用できる。また、再加熱の温度を低くし、短時間に結晶性の高い蛍光体粒子を生成させる目的で、フラックス（融剤）を添加してもよい。

【0076】加熱処理後の無機蛍光体の捕集方法はフィルター、バグフィルター、電気集塵器、DMA、サイクロン、液状トラップなど、合成された蛍光体の特性に応じて、既存のあらゆる方法を用いることができる。

【0077】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0078】実施例1組成式：BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>：Eu<sup>2+</sup>の無機蛍光体（BL-3-1）の製造下記、反応品析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0079】

100.0g

0.008mol

0.01mol

0.002mol

0.1mol

を水1000mlに溶解した溶液をA液とした。

※50※【0080】A液を40℃に保ちながら、攪拌下、28

%アンモニア水と0.5mol/Lのシュウ酸水溶液を同時に等速で液中添加を行い、沈殿を生成させた。得られた沈殿を、40℃で2時間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を浮過分取し、100℃で10時間乾燥し、無機蛍光体前駆体(BP-3-1)を得た。

【0081】無機蛍光体前駆体(BP-3-1)は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、5% $H_2$ -95% $N_2$ 雰囲気中、1400℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出し、組成式： $Ba_{0.8}MgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}_{0.2}$ の無機蛍光体(BL-3-1)を得た。得られた無機蛍光体(BL-3-1)は、平均粒径0.67 $\mu m$ 、極大励起波長233nm、極大発光波長447nmであった。平均粒径は、SEMを用いて任意の100個の蛍光体粒子を測定した結果から算出した。更に、得られた無機蛍光体(BL-3-1)の発光強度の測定及び見掛け密度の測定を行った。

【0082】発光強度測定は励起源として233nmの紫外線を照射し、447nmの発光強度を、日立製F-3010型分光光度計を用いて測定した。

【0083】見掛け密度は、以下の方法により測定した。得られた結果を表1に示す。

(見掛け密度の測定)比重瓶(蓋付質量 $W_0$ )に溶媒(1-ブタノール)を8分目程度入れたのち蓋をし、蓋の穴から注射器にて同溶媒を注入し満杯にする。瓶に溶媒を入れた後、25℃の恒温槽で30分間保温する。30分後、比重瓶の外側についている水滴を拭き取り、電子天秤にて質量(A)を測定する。溶媒を捨てて洗浄し、乾燥試料(無機蛍光体)を比重瓶の2/3以上入れ(最低5g)、蓋をして比重瓶と試料の質量( $W_1$ )を測定する。

【0084】試料の入った比重瓶に試料が舞わないように溶媒を2/3程度加え、超音波を30分程度照射し、その後試料が沈降するまで放置する。気泡の存在なく沈降が終了したときには、沈降粒子が浮いてこないよう静かに溶媒を追加し、気泡が入らないように蓋をする。\*  
 $BaCO_3$   
 $Eu_2O_3$   
 $MgO$   
 $Al_2O_3$

上記原料をエタノールを使用して湿式で混合し、乾燥後、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、5% $H_2$ -95% $N_2$ 雰囲気中、1600℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出し、組成式： $Ba_{0.8}MgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}_{0.2}$ の無機蛍光体(BL-3-3)を得た。得られた無機蛍光体(BL-3-3)は、平均粒径2.11 $\mu m$ 、極大励起波長233nm、※

\*の時、蓋の穴の先端まで溶媒が満たされていないときには、注射器等で満たす。その後、25℃の恒温槽に30分間保温し、質量(B)を測定する。

【0085】見掛け密度( $g/cm^3$ )= $\{W/[W-(B-A)]\} \times D$

$W=(W_1-W_0)$ ：乾燥試料の質量(g)

B：[乾燥試料+比重瓶+溶媒]の質量(g)

A：[比重瓶+溶媒]の質量(g)

D：25℃における1-ブタノールの密度( $g/cm^3$ ) (0.8058)

#### 実施例2

組成式： $BaMgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}$ の無機蛍光体(BL-3-2)の製造

下記、噴霧熱分解法にて無機蛍光体を製造した。

【0086】無機蛍光体の化学組成が $Ba_{0.8}MgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}_{0.2}$ となるように硝酸バリウム、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物及び硝酸ユーロピウム六水和物を水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度が0.1mol/リットルの均質な溶液を作製した。この液を4MHzの振動子を有する超音波噴霧器に入れて液滴を形成し、窒素98%-水素2%をキャリアガスとして使用して1600℃の温度に保持した熱分解反応炉内にこの液滴を導入して、無機蛍光体前駆体粒子を形成後、15秒間熱分解反応を行い、組成式： $Ba_{0.8}MgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}_{0.2}$ の無機蛍光体(BL-3-2)を得た。得られた無機蛍光体(BL-3-2)は、平均粒径0.43 $\mu m$ 、極大励起波長233nm、極大発光波長447nmであった。

【0087】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(BL-3-2)の発光強度の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表1に示す。

#### 【0088】比較例1

組成式： $BaMgAl_{10}O_{17}$ ； $Eu^{2+}$ の無機蛍光体(BL-3-3)の製造

下記、固相法にて無機蛍光体を製造した。

※極大発光波長447nmであった。

【0089】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(BL-3-3)の発光強度の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表1に示す。尚、相対発光強度は蛍光体BL-3-1の発光強度を100としたときの相対値である。

#### 【0090】

【表1】

|           |         |
|-----------|---------|
| $BaCO_3$  | 0.08mol |
| $Eu_2O_3$ | 0.01mol |
| $MgO$     | 0.1mol  |
| $Al_2O_3$ | 0.5mol  |



|                | 相対発光強度 | 見掛け密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------|--------|-------------------------------------|---------------------------|
| 蛍光体BL-3-1(本発明) | 100    | 2.7                                 | 0.67                      |
| 蛍光体BL-3-2(本発明) | 98     | 2.3                                 | 0.43                      |
| 蛍光体BL-3-3(比較例) | 95     | 3.8                                 | 2.11                      |

【0091】表1から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、見掛け密度が低く、小粒径で、且つ、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

#### 【0092】実施例3

ゼラチン

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$

を水200mlに溶解した溶液をB液とした。

$\text{ZnCl}_2$

を水200mlに60℃で溶解した溶液をC液とした。★

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

を水50mlに溶解した溶液をD液とした。

【0096】B液を40℃に保ちながら、攪拌下、C液、D液を同時に等速で液中添加を行い、添加後、40℃で2時間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体をろ過分取し、100℃で10時間乾燥し、無機蛍光体前駆体(GP-14-1)を得た。

【0097】無機蛍光体前駆体(GP-14-1)は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1050℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を取り出し、組成式： $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.1}$ の無機蛍光体(GL-14-1)を得た。得られた無機蛍光体 ☆

$\text{ZnO}$

$\text{MnCO}_3$

$\text{SiO}_2$

上記原料をエタノールを使用し湿式で混合し、乾燥後、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1200℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を取り出し、組成式： $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.1}$ の無機蛍光体(GL-14-2)を得た。得られた無機蛍光体(GL-14-2)は、平均粒径1.81 $\mu\text{m}$ 、極大励起波長235nm、極大発光波長524nmであった。

\* 組成式： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の無機蛍光体(GL-14-1)の製造

下記、反応晶析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

#### \*10 【0093】

45.0g

0.1mol

※ ※【0094】

0.19mol

★ ★【0095】

0.01mol

☆ (GL-14-1)は、平均粒径0.63 $\mu\text{m}$ 、極大励起波長235nm、極大発光波長524nmであった。

【0098】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(GL-14-1)の発光強度(励起源として235nmの紫外線を照射し、524nmの発光強度)の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表2に示す。

#### 【0099】比較例2

組成式： $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の無機蛍光体(GL-14-2)の製造

下記、固相法にて無機蛍光体を製造した。

0.19mol

0.01mol

0.1mol

◆【0100】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(GL-14-2)の発光強度(励起源として235nmの紫外線を照射し、524nmの発光強度)の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表2に示す。尚、相対発光強度は蛍光体GL-14-1の発光強度を100としたときの相対値である。

#### 【0101】

【表2】

◆40

|                 | 相対発光強度 | 見掛け密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------|--------|-------------------------------------|---------------------------|
| 蛍光体GL-14-1(本発明) | 100    | 2.8                                 | 0.63                      |
| 蛍光体GL-14-2(比較例) | 94     | 4.2                                 | 1.81                      |

【0102】表2から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、見掛け密度が低く、小粒径で、且つ、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

#### 【0103】実施例4

組成式： $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の無機蛍光体(R \*50

\* L-14-1)の製造下記、反応晶析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0104】ゼラチン100.0gを水1000mlに溶解した溶液をE液とした。

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0.4mol

Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 0.32mol  
Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 0.08mol  
を水500mlに40℃で溶解した溶液をF液とした。

【0105】

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.8mol  
を水500mlに40℃で溶解した溶液をG液とした。

【0106】E液を40℃に保ちながら、攪拌下、F液、G液を同時に等速で液中添加を行い、添加後、40℃で60分間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を濾過分取し、100℃で10時間乾燥し、無機

蛍光体前駆体(RP-14-1)を得た。  
【0107】無機蛍光体前駆体(RP-14-1)は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1200℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を取\*

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

上記原料をエタノールを使用して湿式で混合し、乾燥後、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1400℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を取り出し、組成式：(Y<sub>0.5</sub>, Gd<sub>0.4</sub>)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup><sub>0.1</sub>の無機蛍光体(RL-14-2)を得た。得られた無機蛍光体(RL-14-2)は、平均粒径2.16μm、極大励起波長245nm、極大発光波長593nmであった。

※

|                 | 相対発光強度 | 見掛け密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 平均粒径<br>(μm) |
|-----------------|--------|-------------------------------|--------------|
| 蛍光体RL-14-1(本発明) | 100    | 3.2                           | 0.61         |
| 蛍光体RL-14-2(比較例) | 96     | 5.1                           | 2.16         |

【0113】表3から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、見掛け密度が低く、小粒径で、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

【0114】実施例5

無機蛍光体ペースト及びそれを用いたプラズマディスプレイ用パネル(PDP)の評価  
(無機蛍光体ペーストの作製)

本発明の無機蛍光体(BL-3-1、GL-14-1、★

本発明の無機蛍光体(BL-3-1)

タービネオール、ペンタンジオールの1:1混合液

エチルセルロース(エトキシ基の含有率50%)

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

45質量%

54.5質量%

0.3質量%

0.2質量%

同様に、本発明の無機蛍光体(GL-14-1)を用いた以外、上記処方と同じ分散処理を施し、緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-1)を得た。

【0117】同様に、本発明の無機蛍光体(RL-14-1)を用いた以外、上記処方と同じ分散処理を施し、☆50

\*り出し、組成式：(Y<sub>0.5</sub>, Gd<sub>0.4</sub>)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup><sub>0.1</sub>の無機蛍光体(RL-14-1)を得た。得られた無機蛍光体(RL-14-1)は、平均粒径0.61μm、極大励起波長245nm、極大発光波長593nmであった。

【0108】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(RL-14-1)の発光強度(励起源として245nmの紫外線を照射し、593nmの発光強度)の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表3に示す。

【0109】比較例3

組成式：(Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>の無機蛍光体(RL-14-2)の製造下記、固相法にて無機蛍光体を製造した。

【0110】

0.025mol

0.02mol

0.005mol

0.1mol

20※【0111】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(RL-14-2)の発光強度(励起源として245nmの紫外線を照射し、593nmの発光強度)の測定及び見掛け密度の測定を行った。得られた結果を表3に示す。尚、相対発光強度は蛍光体RL-14-1の発光強度を100としたときの相対値である。

【0112】

【表3】

★RL-14-1)を用いた無機蛍光体ペーストの作製方法を示す。

【0115】下記の組成で、本発明の無機蛍光体懸濁液を調合し、懸濁液を横型連続式メディア分散機(VMA-GETZMANN社製DISPERMATT SL-5)を用いて分散処理を施し、青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-1)を得た。

【0116】

☆赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-1)を得た。

【0118】これらの無機蛍光体ペーストについて室温下、1時間後の無機蛍光体の沈降性(分散安定性)評価を行った。結果を表4に示す。

【0119】また、得られた3色の無機蛍光体ペーストをそれぞれ乾燥膜厚が50 $\mu$ mになる様にプラズマディスプレイ用のパネル基板に塗布した。塗布蛍光膜の乾燥は120℃で15分行い、その後、乾燥蛍光膜を450℃で60分焼成を行うことにより、蛍光膜パネル1を作製した。得られた蛍光膜パネル1に真空紫外線(147nm)を照射して、蛍光体を励起させ、その時の各色(青色、緑色、赤色)の輝度を測定した。輝度の測定はミノルタ製分光放射輝度計CS-1000を用いて測定した。結果を表5に示す。尚、相対輝度は蛍光膜パネル1の各色の輝度を100とした。

【0120】比較例4  
無機蛍光体ペースト及びそれを用いたプラズマディスプレイ用パネル(PDP)の評価  
(無機蛍光体ペーストの作製) 比較例の無機蛍光体(BL-3-3)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-3)を得た。

【0121】同様に、比較例の無機蛍光体(GL-14-2)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-2)\*

\*を得た。

【0122】同様に、比較例の無機蛍光体(RL-14-2)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-2)を得た。

【0123】これらの無機蛍光体ペーストについて室温下、1時間後の無機蛍光体の沈降性(分散安定性)評価を行った。結果を表4に示す。

【0124】また、得られた3色の無機蛍光体ペーストを用いた以外は、実施例5と同様に、プラズマディスプレイ用のパネル基板に塗布して、蛍光膜パネル2を作製した。実施例5と同様に、各色(青色、緑色、赤色)の輝度を測定した。結果を表5に示す。尚、相対輝度は蛍光膜パネル1の各色の輝度を100としたときの相対値である。

【0125】無機蛍光体の沈降性評価：

◎まったく沈降が認められない

○沈降が若干認められるが、問題のないレベル

×沈降が認められる。

【0126】

【表4】

|                              | 沈降性<br>(分散安定性) |
|------------------------------|----------------|
| 青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-1)(本発明)  | ◎              |
| 緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-1)(本発明) | ◎              |
| 赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-1)(本発明) | ○              |
| 青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-3)(比較例)  | ×              |
| 緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-2)(比較例) | ×              |
| 赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-2)(比較例) | ×              |

【0127】

【表5】

|              | 相対輝度 |     |     |
|--------------|------|-----|-----|
|              | 青色   | 緑色  | 赤色  |
| 蛍光膜パネル1(本発明) | 100  | 100 | 100 |
| 蛍光膜パネル2(比較例) | 89   | 84  | 77  |

【0128】表4、及び表5の結果より、本発明の無機蛍光体は見掛け密度が低く、小粒径のため、ペースト化したときの分散安定性に優れている。更に、ペーストをパ※40

※ネルに塗布した場合、本発明の無機蛍光体ペーストは塗布性が良好で、しかも発光強度が高い無機蛍光体を用いているため、パネル輝度が著しく向上していることがわかる。

【0129】

【発明の効果】本発明により、分散安定性に優れ、小粒径で、且つ、優れた発光特性を有する無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 尚大  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 星野 秀樹  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CF01 XA05

XA08 XA12 XA13 XA14 XA30

XA39 XA56 XA64 YA25 YA63

**PAT-NO:** JP02003327961A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003327961 A  
**TITLE:** INORGANIC PHOSPHOR,  
INORGANIC PHOSPHOR  
PASTE AND METHOD FOR  
PRODUCING INORGANIC  
PHOSPHOR  
**PUBN-DATE:** November 19, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

| <b>NAME</b>      | <b>COUNTRY</b> |
|------------------|----------------|
| SUZUKI, TAKAYUKI | N/A            |
| ITO, SATOSHI     | N/A            |
| FURUSAWA, NAOKO  | N/A            |
| OKADA, HISAHIRO  | N/A            |
| HOSHINO, HIDEKI  | N/A            |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| <b>NAME</b>                 | <b>COUNTRY</b> |
|-----------------------------|----------------|
| KONICA MINOLTA HOLDINGS INC | N/A            |

**APPL-NO:** JP2002140102

**APPL-DATE:** May 15, 2002

**INT-CL (IPC):** C09K011/64 , C09K011/08 , C09K011/59 ,  
C09K011/78

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inorganic phosphor having excellent dispersion stability, a small particle diameter and excellent emission characteristics, an inorganic phosphor paste and a method for producing the inorganic phosphor.

**SOLUTION:** The inorganic phosphor has 0.5-3.5 g/cm<sup>3</sup> apparent density, 0.1-1.0  $\mu$  m average particle diameter and an excitation wavelength at 140-400 nm. The inorganic phosphor is produced by a liquid-phase method or a spray pyrolysis method and has Ba element, Gd element, Al element and an activator. The inorganic phosphor paste comprises the phosphor.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO